

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293784

(P2002-293784A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-7コード (参考)

C 0 7 D 333/58

C 0 7 D 333/58

2 K 0 0 2

409/08

409/08

4 C 0 6 3

409/14

409/14

5 D 0 2 9

C 0 9 K 9/02

C 0 9 K 9/02

B

G 0 2 F 1/313

G 0 2 F 1/313

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-97930 (P2001-97930)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(22) 出願日

平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(72) 発明者 福留 正人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株

式会社総合研究所内

Fターム (参考) 2K002 AA01 AB04 BA01 CA06 DA08

CA10

4C063 AA01 AA03 BB01 BB05 BB09

CC92 CC94 DD04 DD06 DD08

DD75 EE10

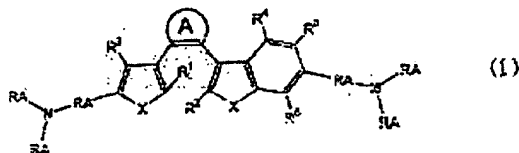
5D029 JA04 JB16 JC06

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック化合物及び光機能素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ガラス転移温度が100℃以上の非晶質ジアリールエテン化合物からなるフォトクロミック化合物及びそれを用いた光機能素子の提供。

【解決手段】 下記式(1)で表わされ、脂肪族環、酸無水物、マレイミド基のいずれかからなる環Aを含み、光によって可逆的に屈折率が変化する化合物。



〔但し、式中R¹、R²は、水素、アルキル基、アルコキシ基を示す。R³、R⁴、R⁵、R⁶は、各々水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基を示し、未置換でも或いは一部が置換されていても良い。置換基としてはアルキル基、アリール基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、シアノ基がある。RAは芳香族環又は複素環とし、これらは一部に置換基を有するものを含む。Xは酸素、硫黄、窒素原子を示す。〕

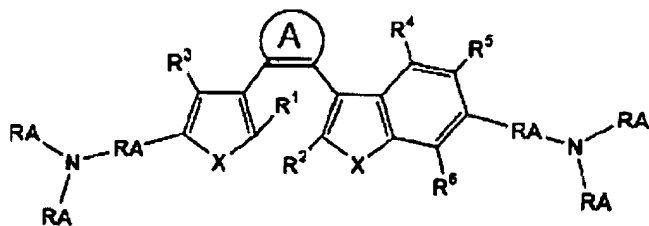
Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】化学式1で表わされ、脂肪族環、酸無水物、マレイミド基のいずれかからなる環Aを含み、光に

よって可逆的に屈折率が変化することを特徴とするフォトクロミック化合物。

【化1】



但し、式中R¹、R²は、水素、アルキル基、アルコキシ基を示す。R³、R⁴、R⁵、R⁶は、各々水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基を示し、未置換でも或いは一部が置換されていても良い。置換基としてはアルキル基、アリール基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、シアノ基がある。RAは芳香族環又は複素環とし、これらは一部に置換基を有するものを含む。Xは酸素、硫黄、窒素原子を示す。

【請求項2】基板上に請求項1記載のフォトクロミック化合物から成る薄膜を形成せしめ、該薄膜に光を照射することにより情報の記録を行わせるように成したことを特徴とする光機能素子。

【請求項3】基板上に光が導波するコア部と該コア部の周りに設けられたクラッド部からなる光スイッチング用の光機能素子において、前記コア部又は前記クラッド部のいずれか一方の一部が請求項1記載のフォトクロミック化合物から構成されることを特徴とする光機能素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトクロミック化合物及びそれを用いた光機能素子に関するものであり、特に光情報処理分野に好適なフォトクロミック化合物及びそれを用いた光機能素子に関する。

【0002】

【従来技術】フォトクロミック化合物は、光学特性を可逆的に変える性質を有しているため、これらの光学特性の差を利用することにより、情報の記録・再生を行うことができる。また、フォトクロミック化合物は、光照射によって屈折率が可逆的に変化するフォトリフラクティブ効果を有しているため、光メモリ素子や光スイッチング素子への応用が期待されている。

【0003】最近、フォトリフラクティブ有機材料として、フォトクロミック化合物を用いることが提案されている。フォトクロミック化合物は、光を照射するだけで屈折率が変化し、屈折率が変化した後にもエネルギーを消費することなく、変化した状態で屈折率を保持できるという利点を有している。さらに、着色・消色状態の屈折率変化幅も大きく、従来のフォトリフラクティブ材料と比較すると数百倍に達するという特長を有している。

【0004】また、このような性質は、光メモリだけで

はなく、光スイッチング素子へも非常に有効な性質である。特に光スイッチング素子に用いる場合、屈折率変化が大きいと、素子の小型化が可能となる。さらに、光による制御が可能となることから、光を用いた遠隔操作に関しても可能となるため、非常に有効である。

【0005】フォトクロミック化合物を光記録媒体等の光機能素子に应用する場合、フォトクロミック化合物を含有させた薄膜の形成が必要となる。これまで薄膜形成法としては、フォトクロミック化合物をポリメチルメタクリレートやポリスチレンなどの高分子マトリックス中に分散させる方法が一般的に用いられていた。

【0006】しかし、フォトクロミック化合物が高濃度になるほどフォトクロミック化合物自体が会合してしまうため変換率が低下し、高分子100重量部に対して30重量部程度の濃度で最大値をとることが知られている。さらにフォトクロミック化合物の中には、高分子との相溶性が悪く、分散性が悪いという問題も有している。その結果、これまで十分な特性が得られていなかった。

【0007】そこで、結晶状態でフォトクロミック特性を有するジアリールエテン化合物は、高分子樹脂中にも分散せなくとも、蒸着等により高い吸光度を持つフォトクロミック薄膜を形成できる利点を有することが特開平8-119963号公報に記載されている。

【0008】また、非晶質状態でフォトクロミック特性を有するジアリールエテン化合物は、スピンコート法による塗布方法によって薄膜形成可能であり、量産性においても優れることが特開2000-256664号公報に記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平8-119963号公報に記載のジアリールエテン化合物から成る結晶膜は、真空蒸着法などにより形成させる必要があり、量産性において劣るため実用性が低いという問題があった。

【0010】また、結晶ジアリールエテン化合物を塗布方法により薄膜作製を行う場合、高分子樹脂媒体中に分散させるため、ジアリールエテン化合物の濃度が30重量%程度に限定され、良質の膜が形成できないという問題があった。

【0011】また、特開平2000-256664号公報に記載の非晶質ジアリールエテン化合物は、光照射前後での吸光度変化及び屈折率変化が大きいものの、ガラス転移温度が68℃程度と低く、熱安定性に劣るという問題があった。

【0012】さらに、非晶質ジアリールエテン化合物は、使用中に次第に結晶化し、特性劣化を生じるという問題があった。

【0013】従って、本発明の目的は、ガラス転移温度が100℃以上の非晶質ジアリールエテン化合物からなるフォトクロミック化合物及びそれを用いた光機能素子を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、末端にトリアリールアミノ基を有し、非対称で環Aを含むジアリールエテン化合物が、高いガラス転移温度を有し、優れた特性を示すフォトクロミック化合物であるという知見に基づくものである。

【0015】即ち、化学式1で表わされ、光によって可逆的に屈折率を変化することを特徴とする。但し、式中 R^1 、 R^2 は、水素、アルキル基、アルコキシ基を示す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基を示し、未置換でも或いは一部が置換されていても良い。置換基としてはアルキル基、アリール基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、シアノ基がある。RAは芳香族環又は複素環とし、これらは一部に置換基を有するものを含む。Xは酸素、硫黄、窒素原子を示す。環Aは、脂肪族環、酸無水物、マレイミド基とする。

【0016】本発明のフォトクロミック化合物は、末端にトリアリールアミノ基を有し、かつ非対称構造のジアリールエテン骨格を有しているため、結晶性が抑制され、室温で安定な非晶質状態を示す。また本発明のフォトクロミック化合物から成る非晶質薄膜は、高分子等のようなマトリックス中に分散されておらず、従来例に記載の結晶膜と同様に単独の状態であるため、分散膜と比較してより大きな光学特性変化を示す。しかも、ガラス転移温度が100℃以上であるため、熱安定性にも優れたという特徴を有する。

【0017】また、本発明のフォトクロミック化合物なる非晶質薄膜は、結晶膜形成に必要な真空蒸着法等の大きな装置を必要とせず、スピンコート法等による塗布法により形成可能である。

【0018】また、本発明の光機能素子は、基板上に本発明のフォトクロミック化合物から成る薄膜を形成せしめ、該薄膜に光を照射することにより情報の記録を行わせるように成したことを特徴とするもので、優れた光学特性を示す前記フォトクロミック化合物から成る記録層を有しているため、高いC/N比が得られる。

【0019】また、基板上に光が導波するコア部と該コア部の周りに設けられたクラッド部からなる光スイッチング用の光機能素子において、前記コア部又は前記クラッド部のいずれか一方の一部が本発明のフォトクロミック化合物から構成されることを特徴とするものである。この光機能素子は、光照射により大きな屈折率変化を示す本発明のフォトクロミック化合物からなる非晶質薄膜より形成されているため、小型高速自己保持型光スイッチング素子を実現できる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明のフォトクロミック化合物の一般式は、化学式1で表され、公知の方法から適宜選択して製造することができる。

【0021】式中 R^1 、 R^2 は、水素、アルキル基、アルコキシ基を示す。低級アルキル基、特にメチル基、イソプロピル基、さらにメトキシ基が好適である。

【0022】 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基を示し、未置換でも或いは一部が置換されていても良い。置換基としてはアルキル基、アリール基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、シアノ基がある。

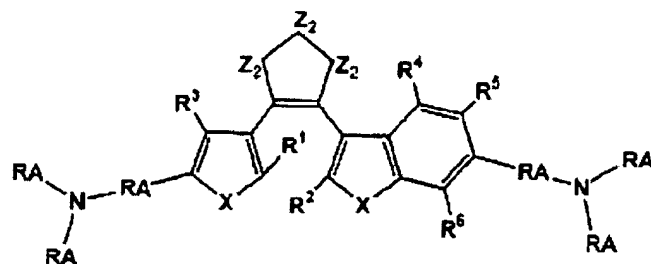
【0023】RAは芳香族環又は複素環とし、これらは一部に置換基を有するものを含む。RAはお互いに同一であっても、異なっても良い。即ち、RAにおいて互い異なる場合を含むことがあってもよい。更に、RAが未置換或いはRAの一部が置換されていても良い。この置換基として水素基、アルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、シアノ基とする。

【0024】Xは酸素、硫黄、窒素原子を示す。特に、光異性化反応により生成するジアリールエテン化合物の閉環体化合物の熱安定性が最も優れるため、硫黄原子が好ましい。

【0025】また、環Aは、脂肪族環、酸無水物、マレイミド基を示し、それぞれ、化学式2乃至4に示すような化合物となる。

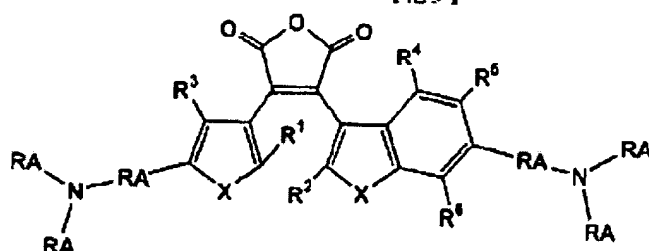
【0026】

【化2】



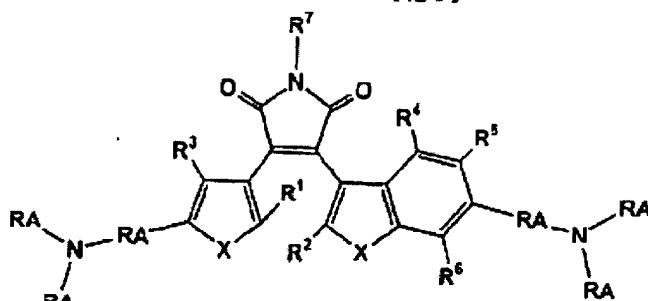
【0027】

【化3】



【0028】

【化4】

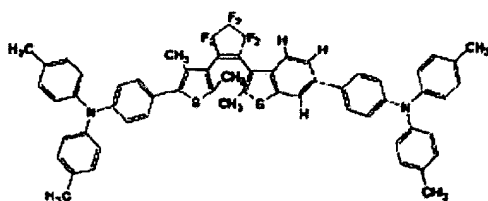


【0029】特に、ハロゲン原子、特にフッ素原子が置換されたシクロペンテン環が、ジアリールエテン合成反応の反応性が向上し、収率良く得られるため好適である。

【0030】化学式5～26に本発明の代表的なフォトクロミック化合物を示すが、一般式が化学式1で表されるフォトクロミック化合物であれば、特にこれらに限定されない。

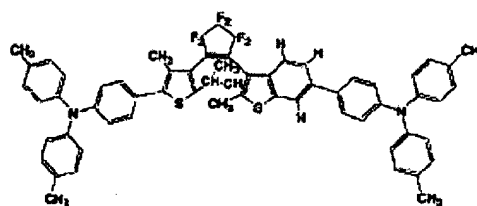
【0031】

【化5】



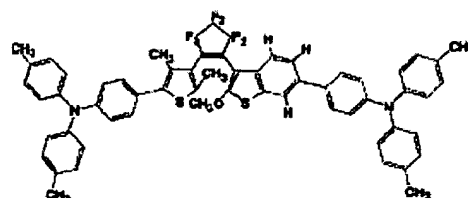
【0032】

【化6】



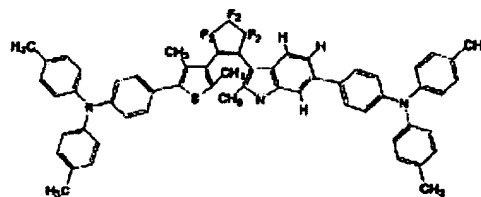
【0033】

【化7】



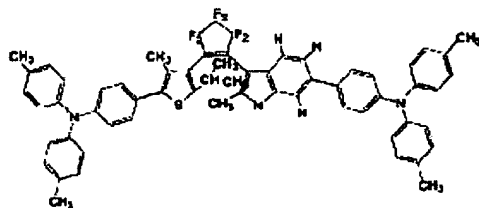
【0034】

【化8】



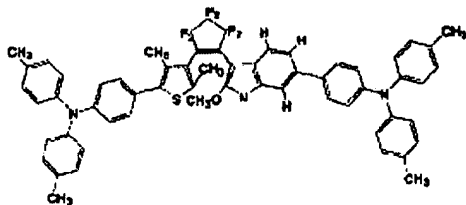
【0035】

【化9】



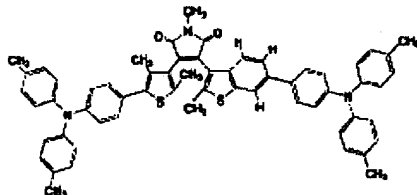
【0036】

【化10】



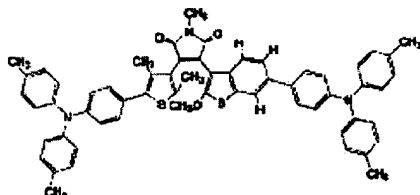
【0037】

【化11】



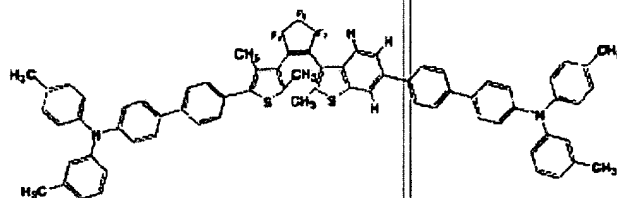
【0038】

【化12】



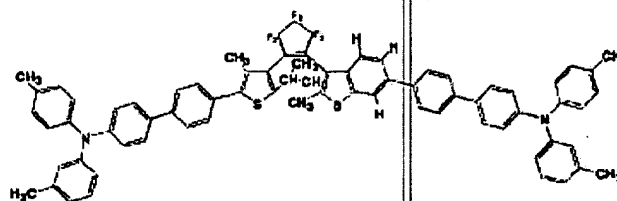
【0039】

【化13】



【0044】

【化18】

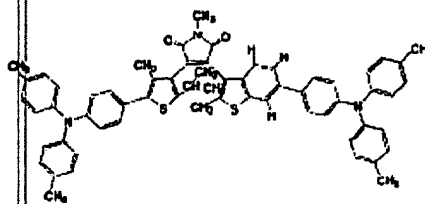


【0045】

【化19】

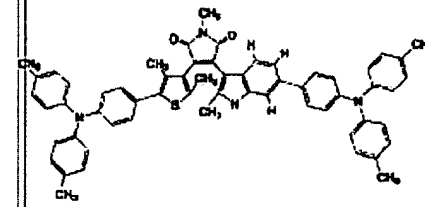
【0040】

【化14】



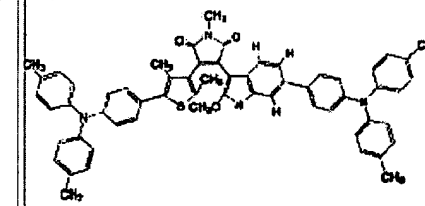
【0041】

【化15】



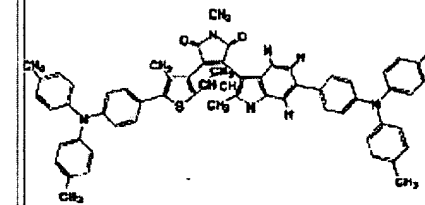
【0042】

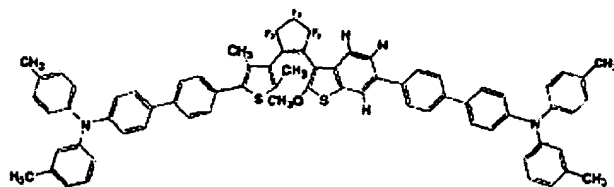
【化16】



【0043】

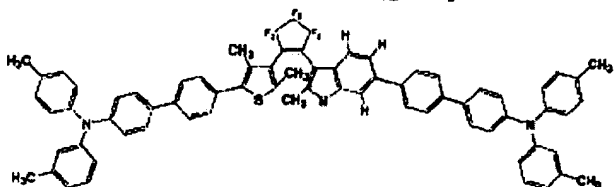
【化17】





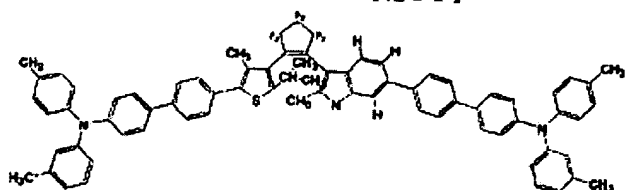
【0046】

【化20】



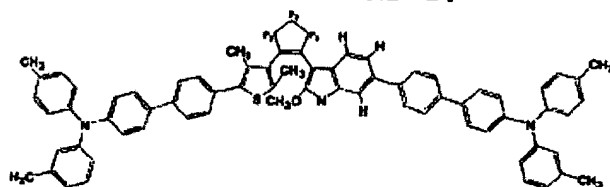
【0047】

【化21】



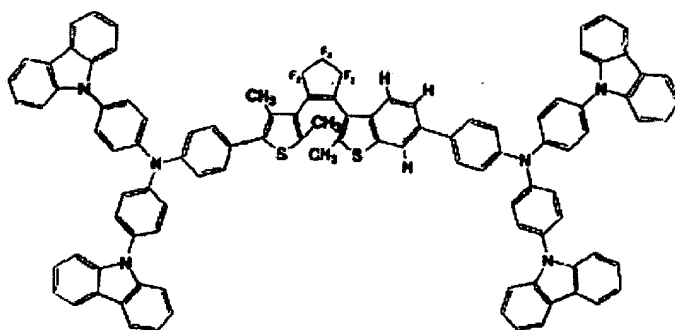
【0048】

【化22】



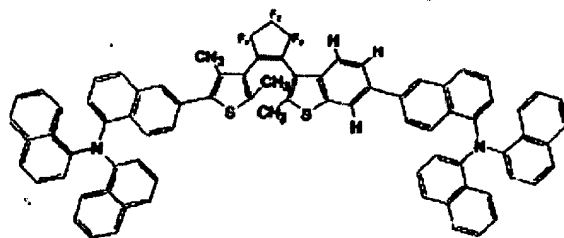
【0049】

【化23】



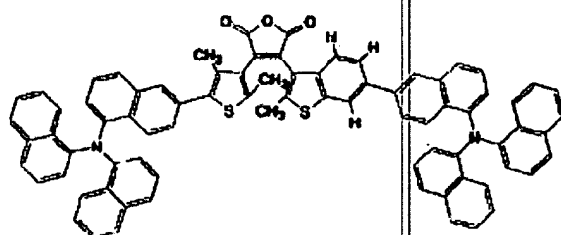
【0050】

【化24】



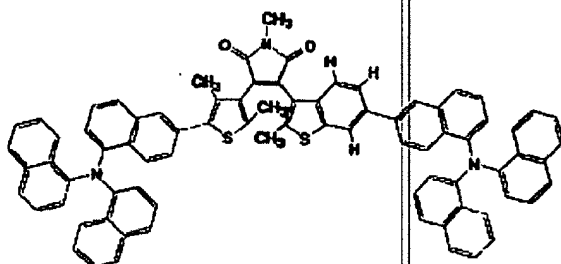
【0051】

【化25】



【0052】

【化26】



【0053】本発明のフォトクロミック化合物は、末端にトリアリールアミノ基を有し、かつ非対称構造のジアリールエテン骨格を有しているため、結晶性が抑制され、長期にわたり室温で安定な非晶質状態を示す。そのため、該フォトクロミック化合物は、単独で非晶質薄膜を形成することが可能であり、さらに溶液系と同様に可逆的なフォトクロミック反応を示す。

【0054】本発明のフォトクロミック化合物から成るフォトクロミック薄膜は、高分子マトリックス中に分散した分散膜とは異なり、フォトクロミック化合物単一のアモルファス薄膜であるため、光吸収係数、屈折率、旋光性あるいは誘電率等を等の光学特性も、分散膜と比較して大きな値を示すという特徴を有している。

【0055】このフォトクロミック薄膜に紫外光を照射すると、膜中でフォトクロミック反応が進行し着色する。光照射前後フォトクロミック薄膜の光学特性が、分散膜と比較して大きく変化する。特に屈折率変化は著しく、従来の分散膜ではせいぜい 10^{-3} オーダーであったのに対して、フォトクロミック分子を配向させたフォトクロミック薄膜の場合、 10^{-2} オーダーの屈折率変化を示す。さらにそのスイッチングは、数ナノ秒内に完了するため、高速応答が可能となる。

【0056】また、本発明のフォトクロミック化合物から成るフォトクロミック薄膜は、真空蒸着等の大がかりな装置を用いることなく、有機薄膜形成で一般的に用いられる塗布法（スピンコート法、バーコート法、浸漬法、溶融押し出し法、スプレー法など）により形成可能である。具体的には、粘性の高い有機溶媒に前記フォトクロミック化合物を溶解させ、その溶液を塗布、さらに $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱処理することにより、薄膜形成することができる。

【0057】さらに、上記で得られたフォトクロミック化合物薄膜は、光記録媒体等の光機能素子に用いることができる。図1に模式的に示したように、光記録媒体P

1は、例えば透光性を有するポリカーボネート等の樹脂材料やガラス等からなるディスク状の基板1上に、本発明のフォトクロミック化合物からなる非晶質薄膜を記録層2として設け、更に反射層3を設けて構成することが可能である。

【0058】上記記録媒体P1を構成する基板1は、透光性を有するプラスチック（例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂）やガラス、セラミック、金属等を用いることができる。

【0059】また記録層2は厚み $100\text{\AA}\sim 5\mu\text{m}$ （好ましくは $1000\text{\AA}\sim 1\mu\text{m}$ ）程度に積層し、さらにこの上に蒸着法等により高反射で腐食されにくい金属（Au、Al、Ag、Cu、Cr、Ni等）や半金属（Si等）等から成る反射層3を厚み $50\text{\AA}\sim 3000\text{\AA}$ （より好ましくは $100\text{\AA}\sim 3000\text{\AA}$ ）程度に積層する。

【0060】なお、記録層2の厚みは上記範囲より薄すぎると光感度が得られない。また厚すぎると厚さ方向に光反応速度が遅くなるので好ましくない。反射層3ではその厚みが上記範囲より薄すぎると反射が得られない。

【0061】上記のように構成した光記録媒体P1によれば、基板1より入射した入射光L1で情報の記録ができ、反射光L2を検出することにより、情報の読み出しを行うことができる。

【0062】また、図2に示すように、透光性の基板21上に記録層22を設け、入射光L11により情報を記録し、入射光L11と出射光L12の検出により光透過率の差によって情報の再生を行うようにした光記録媒体P2としても良い。

【0063】また、図3に示すように、基板21が不透明な場合には、反射機能を有する基板21上に記録層22を設けた光記録媒体P3の場合、入射光L21により情報の記録を行い、反射光L22により情報の再生を行

うことができる。

【0064】なお、これら層構成は最小限度必要な構成であって、例えば反射層や記録層を保護層で覆って多数の層構成としても良い。

【0065】また、本発明のフォトクロミック化合物からなる非晶質薄膜は、例えば図4に示す光スイッチング素子の光伝送路に好適に用いることができる。従来フォトリソグラフィ材料用いた光スイッチングの場合、電荷を印加しなければならないという問題を有していたが、本発明のフォトクロミック化合物からなる非晶質薄膜を用いる場合、電界を印加しなくても光だけで制御可能で、かつ保持できるため、エネルギーを消費することなく動作させることが可能となる。

【0066】なお本発明の形態では、化学式1で表される末端にトリアリールアミノ基を有し、かつ非対称なジアリールエテン骨格を有するフォトクロミック化合物と、該フォトクロミック化合物から成る非晶質薄膜を光記録媒体や光スイッチ素子に適用した場合について示したが、これに限定されるものではなく、例えば調光材料や光センサ等に適用が可能である。またこのフォトクロミック薄膜形成する基板も上記材料に限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲で適宜変更実施が可能である。

【0067】以上のように、本発明のフォトクロミック化合物を薄膜として用いることにより、優れた光記録媒体、光スイッチング素子等の光機能素子を実現することが可能である。本発明の光機能素子は、優れた光学特性を示す前記フォトクロミック化合物から成る記録層を有しているため、優れたデバイス特性が得られる。

【0068】

【実施例】実施例1

化学式5で表わされるフォトクロミック化合物は、ヘキサン溶液中で303nmおよび336nmに極大波長を有する。モル吸光係数は、49000(303nm)54000(333nm)と大きな値を示すことが分かった。さらにこの化学式5で表わされるフォトクロミック化合物に、波長313nmの紫外光を照射したところ、溶液は青色に着色し、その吸収極大598nm付近に観測された。

【0069】DSC測定の結果、化学式5で示されるフォトクロミック化合物は、それぞれ113℃にガラス転移温度を持つことが確認でき、また光異性化反応により得られる化学式5の閉環体化合物は、134℃付近にガラス転移温度を持つことが確認できた。

【0070】この化学式5で表わされるフォトクロミック化合物をトルエンに溶解させた後、石英基板上にスピンコート法に塗布し、90℃でベーキングすることによって膜厚1μmのフォトクロミック薄膜（以下、薄膜1と言う）を作製した。一般に有機薄膜は、結晶化する傾向が強く、長時間放置すると結晶化してしまい、その結

晶化部分が欠陥となり特性低下を引起す。しかしながら、薄膜1は、半年以上放置しても結晶化による欠陥発生はなく、さらに特性低下も見られないことを確認した。得られた薄膜1をXRD測定、偏光顕微鏡観察を行ったところ、XRD測定では、ブロードなハローが観測されるだけであり、偏光顕微鏡観察ではクロスニコル状態では光が透過せず黒色であることが観測され、均一なアモルファス薄膜であることが確認できた。

【0071】以上のようにして作製した薄膜1に紫外光313nmの光を照射すると膜が緑色に着色された。このときの薄膜の吸収スペクトルを測定したところ、606nm付近に吸収極大を持つことが確認できた。さらにこの光照射による吸収波長の変化は、可逆的に起こることを確認した。薄膜状態においても可逆的なフォトクロミック反応が進行することが分かった。

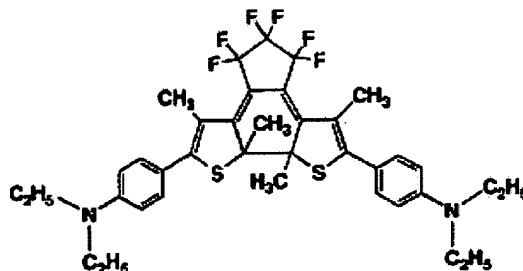
【0072】また得られた薄膜1は、1万回以上の繰返しフォトクロミック反応を行っても、暗所80℃条件下500時間以上放置しても、化合物劣化による特性低下は見られなかった。

比較例1

化学式5の窒素上の置換基（トリル基）に変えて、エチル基を導入した化学式27について、スピンコート法により薄膜作製を行ったところ、膜形成後すばやく結晶化が進行し、均一なアモルファス薄膜は得られなかった。

【0073】

【化27】



【0074】比較例2

化学式27をPMMAに30重量%の濃度分散させた膜厚1μmのフォトクロミック薄膜（薄膜2）を作製した。PMMA分散膜では、化学式27の濃度が30重量%を越えると特性劣化が起こることが確認できた。

実施例2

実施例1および比較例2により作製した薄膜1および薄膜2に633nm、817nm、1550nmのレーザー光を用いて、紫外光照射前後の屈折率変化を調べた。紫外光照射によるフォトクロミック反応を進展に伴い、屈折率が大きくなることが確認できた。照射前の状態と光定常状態における屈折率差は、薄膜2では 2×10^{-3} であったのに対して、薄膜1では1桁大きい 1.2×10^{-2} であることが分かった。これは、薄膜1が、フォトクロミック化合物単独でアモルファス薄膜形成されていることにより、PMMA分散系に比べて、フォトクロミッ

ク分子構造変化による屈折率変化が大きく影響したためであると考えられる。

実施例3

実施例1の薄膜1を用いて図1に示す光記録媒体P1を作製した。透光性を有するポリカーボネート基板に実施例1で得られたフォトクロミック化合物化学式5から成る記録層を積層し、さらにこの上にA1層から成る反射層を積層した。さらにこの上にアクリル樹脂から成る保護層を形成し、光記録媒体を作製した。

【0075】この光記録媒体全面に紫外光を照射して、記録層のフォトクロミック化合物を着色状態にした後、400nmおよび680nmの半導体レーザーをピックアップに搭載した装置を用いて記録再生の評価を行った。400nmレーザー10mWのパワーで記録を行い、680nmレーザー0.2mWのパワーで再生を行ったところ、50dB以上の高いC/N比の再生信号が得られた。さらに再生回数は1万回以上であった。

実施例4

実施例1で得られた薄膜1を用いて光導波路を作製し、スイッチング現象を確認した。図5に示すような導波路を作製した。基板111上に、コア部112、113、本発明のフォトクロミック化合物薄膜からなるフォトクロミッククラッド114、フォトクロミック薄膜と同程度の屈折率を持つ高分子クラッド115、及びカプラ116が形成されている。作製した導波路に1.55nmの光を通していき、紫外光を照射したところ、屈折率が変わり、1.55nmの光をスイッチングできることが分かった。また、スイッチング速度は、従来の分散膜により作製された導波路よりも大きいことが分かった。

【0076】

【発明の効果】本発明によれば、トリアリールアミノ基

を有するジアリールエテン化合物から成るフォトクロミック化合物は、高分子マトリックス中に分散せず、フォトクロミック化合物単独でアモルファス薄膜を形成させることが可能であるため、分散膜と比較してより大きな光学特性、特に大きな吸光度変化および屈折率変化を示す。

【0077】更にこれを用いた光機能素子は、優れたデバイス特性を有し、高速応答することができることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光機能素子である光記録媒体P1の構造を示す概略断面図である。

【図2】本発明の光機能素子である光記録媒体P2を説明する概略断面図である。

【図3】本発明の光機能素子である光記録媒体P3を説明する概略断面図である。

【図4】本発明に係る光導波路体を模式的に説明する斜視図である。

【図5】本発明に係る光導波路体を説明する概略平面図である。

【符号の説明】

1、11、21、111・・・基板

2、12、22・・・記録層

3・・・反射層

P1、P2、P3・・・光記録媒体

L1、L11、L21・・・入射光

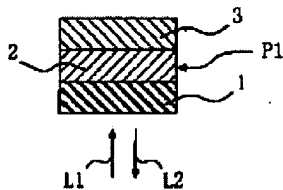
L2、L22・・・反射光

L12・・・出射光

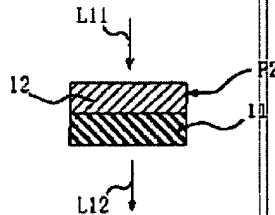
113、112・・・コア部

114、115・・・クラッド部

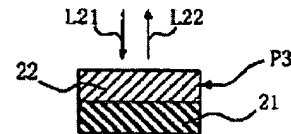
【図1】



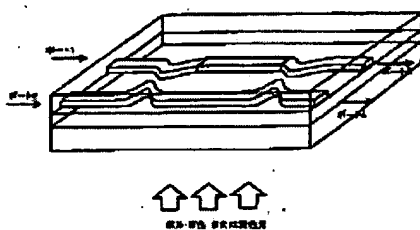
【図2】



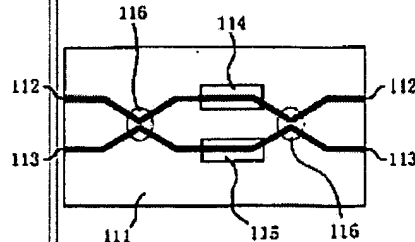
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(5) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ページ (参考)
G 0 2 F 1/361		G 0 2 F 1/361	
1/365		1/365	
G 1 1 B 7/24	5 1 6	G 1 1 B 7/24	5 1 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.